

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
11 **DE 3415033 A1**

21 Aktenzeichen: P 34 15 033.1  
22 Anmeldetag: 19. 4. 84  
43 Offenlegungstag: 11. 10. 84

51 Int. Cl. 3:  
**C07C 117/00**  
C 08 F 2/48  
C 08 F 116/36  
C 08 F 126/02  
G 03 C 1/70  
G 03 F 7/26

DE 3415033 A1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

30 Unionspriorität: 32 33 31  
20.04.83 JP P69450-83 21.04.83 JP P70726-83

71 Anmelder:  
Hitachi Chemical Co., Ltd.; Hitachi, Ltd.,  
Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,  
8000 München

72 Erfinder:  
Koibuchi, Shigeru; Isobe, Asao, Hitachi, JP; Makino,  
Daisuke, Mito, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, Verfahren zu seiner Herstellung und es enthaltende, photoempfindliche Masse.

Es wird 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon beschrieben, das eine sehr gute, photoempfindliche Verbindung ist und eine photoempfindliche Masse zusammen mit einem in wäßriger, alkalischer Lösung löslichen Polymeren, das in der wäßrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härtung mit 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon insolubiliert werden kann, und gegebenenfalls zusammen mit einem organischen Lösungsmittel ergibt. Diese Masse zeigt eine sehr geringe Viskositätsänderung im Verlauf der Zeit.

415033 A1

3415033

# KRAUS WEISERT & PARTNER

PATENTANWÄLTE

UND ZUGELASSENE VERTRETER VOR DEM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

DR. WALTER KRAUS DIPLOM-CHEMIKER · DR.-ING. DIPL.-ING. ANNEKÄTE WEISERT · DIPL.-PHYS. JOHANNES SPIES

IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077

TELEGRAMM KRAUSPATENT · TELEX 5-212156 kpat d · TELEFAX (089) 7918233

4426 AW/My

HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD., Tokyo, Japan

und

HITACHI, LTD., Tokyo, Japan

---

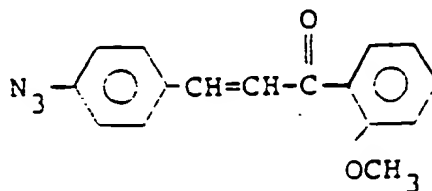
4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, Verfahren zu seiner  
Herstellung und es enthaltende, photoempfindliche Masse

---

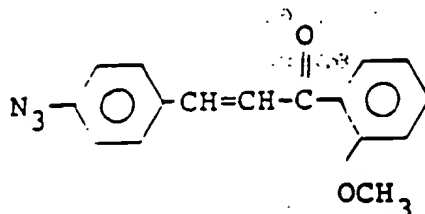
## P a t e n t a n s p r ü c h e

①

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel

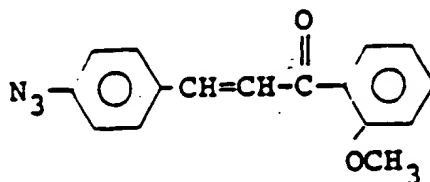


- 1 2. Verfahren zur Herstellung von 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel



- 10 dadurch gekennzeichnet, daß man p-Azidobenzaldehyd mit 2-Methoxyacetophenon unter Verwendung einer alkalischen Verbindung als Katalysator umsetzt.

- 15 3. Photoempfindliche Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
(a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel



und

- 25 (b) ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres, welches durch photochemisches Härten mit der Komponente (a) in wäßriger, alkalischer Lösung unlöslich gemacht werden kann, umfaßt.

- 30 4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymeres ein Polymeres mit Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen und einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 500 oder mehr ist.

190404

3

- 1 5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Poly-  
mere ein Novolakharz, ein Polyhydroxystyrolharz, ein  
acrylisches Polymeres oder Copolymeres oder ein meth-  
5 acrylisches Polymeres oder Copolymeres ist.

6. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Anteil der Komponente (a) 5 bis 100 Gew.%, be-  
zogen auf das Gewicht der Komponente (b), beträgt.

10

7. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß sie zusätzlich ein organisches Lösungsmittel ent-  
hält.

15 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

20

25

30

35

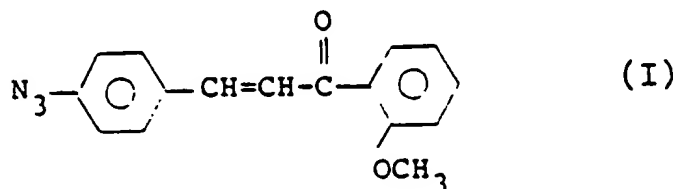
1 Die Erfindung betrifft 4'-Azidobenzal-2-methoxyaceto-  
phenon, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine  
photoempfindliche Masse, die es enthält und die in der  
photographischen Industrie, der Druckindustrie, der elek-  
5 tronischen Industrie, usw. verwendet werden kann. In der  
vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck "Masse" syn-  
onym mit "Zusammensetzung" oder "Mittel" verwendet.

Es ist bekannt, daß Azidverbindungen als photoempfindli-  
10 che Materialien verwendet werden können und daß als film-  
bildende Polymer Polymere, die in alkalischer Lösung lös-  
lich sind, eingesetzt werden können. Derartige Verbin-  
dungen werden in den JA-OSen 22082/70, 26048/69, 34902/  
78 und 4481/74 beschrieben. Werden photoempfindliche  
15 Massen bei verschiedenen Zwecken in der photographischen  
Industrie, der Druck- oder Elektronik- und anderen In-  
dustrien verwendet, ist es erwünscht, daß die in den  
Massen verwendeten Azidverbindungen in dem zu verwenden-  
den Lösungsmittel sehr löslich sind. Damit die Azidver-  
20 bindungen in den Lösungsmitteln besser löslich sind, hat  
man verschiedene Verfahren angewandt. Beispielsweise  
wird eine photoempfindliche Masse, die 4'-Azidobenzal-  
4-methoxyacetophenon und ein Alkali-lösliches Polymeres  
enthält, in der obigen JA-OS 34902/78 beschrieben. Je-  
25 doch kann 4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon nicht als  
ausreichend löslich in Lösungsmitteln angesehen werden,  
vermutlich wegen der als Substituent in der 4-Stellung  
vorhandenen Methoxygruppe.

30 Andererseits gibt es hinsichtlich der Qualität für photo-  
empfindliche Massen auf dem Gebiet der Präzisionsinstru-  
mente, wie auf elektronischem Gebiet, sehr strenge Vor-  
schriften. Beispielsweise muß das Problem, daß sich die  
Viskosität der Masse im Verlauf der Zeit ändert, gelöst  
35 werden, da Viskositätsänderungen bei der Erzeugern von  
Halbleitern oder dergl. Schwierigkeiten ergeben.

- 1 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,  
eine Azidverbindung zur Verfügung zu stellen, die in  
einem Lösungsmittel sehr gut löslich ist und die als  
photoempfindliche Verbindung des Negativ-Typs wirkt  
5 und zusammen mit einem photoempfindlichen Polymeren eine  
Masse ergibt, welche im Verlauf der Zeit nur eine sehr  
geringe Viskositätsänderung erleidet. Erfindungsgemäß  
soll weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer sol-  
chen Verbindung zur Verfügung gestellt werden.
- 10 Erfindungsgemäß soll eine photoempfindliche Masse zur Ver-  
fügung gestellt werden, welche eine photoempfindliche  
Verbindung enthält, die  
eine sehr verbesserte Löslichkeit in einem Lösungsmittel  
aufweist, und die ein Polymeres enthält, welches in  
15 wäßriger, alkalischer Lösung löslich ist, aber in der  
alkalischen, wäßrigen Lösung durch photochemische Härtung  
mit der photoempfindlichen Verbindung insolubilisiert  
bzw. unlöslich gemacht werden kann, wobei die photo-  
empfindliche Masse insbesondere im Verlauf der Zeit eine  
20 wesentliche Verbesserung bei ihrer Viskositätsänderung  
besitzen soll.

Gegenstand der Erfindung ist 4'-Azidobenzal-2-methoxy-  
acetophenon der Formel



- 30 , und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

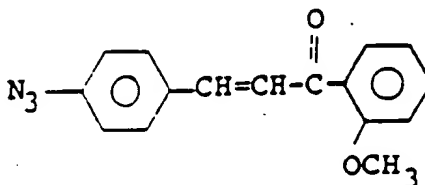
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine photoempfind-  
liche Masse, welche

190404

3415033

6

1 (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der  
Formel



(I)

5 und

(b) ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres enthält, welches in der wäßrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härtung mit der Komponente (a) insolubilisiert werden kann.

In den beigefügten Zeichnungen wird die Erfindung näher erläutert; es zeigen:

15 Fig. 1 die molekularen Ionenpeaks in einem Massenspektrum der erfindungsgemäßen Azidverbindung;

Fig. 2 und 3 IR- und NMR-Spektren für die erfindungsgemäße Azidverbindung; und

20 Fig. 4 und 5 NMR-Spektren für zwei analoge Verbindungen.

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon kann durch Umsetzung von p-Azidobenzaldehyd mit 2-Methoxyacetophenon in Anwesenheit einer alkalischen Verbindung als Katalysator hergestellt werden. Bevorzugt werden diese Reaktions-  
25 teilnehmer in fast äquimolaren Mengen verwendet. Geeignete, alkalische Verbindungen für den Katalysator sind die Hydroxide von Alkalimetallen, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, usw.

30

Die obige Reaktion erfolgt in einem Lösungsmittel, das die alkalische Verbindung lösen kann. Beispiele von Lösungsmitteln sind Wasser und Alkohole, wie Methanol und Ethanol. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt, ob-  
35 gleich sie nicht besonders beschränkt ist, im Bereich

3415033

7

- 1 von 0 bis 40°C wegen der Stabilität des Produktes und der Reaktionsgeschwindigkeit.

Weiterhin wird die Synthese bevorzugt in gelbem Licht  
5 durchgeführt, da 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel (I) eine photoempfindliche Verbindung ist.

Das so hergestellte 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon kann zur Herstellung einer photoempfindlichen Masse zusammen mit einem in einer wäßrigen, alkalischen Lösung löslichen Polymeren, das in einer wäßrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härtung mit dieser Azidverbindung insolubilisiert wird, einem Lösungsmittel und ähnlichen Zusatzstoffen verwendet werden.

15 Das in der wäßrigen, alkalischen Lösung lösliche Polymere ist ein Hochpolymeres mit Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispiele hierfür sind Novolakharze, Polyhydroxystyrolharze, Acryl- und Methacrylpolymeren. Diese  
20 können in Form von Homo- oder Co-Kondensaten oder Homopolymerisaten oder Copolymerisaten verwendet werden. Diese können weiterhin allein oder als Gemische von ihnen verwendet werden.

25 Diese Harze sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind Beispiele für Novolakharze Phenolnovolakharz, Cresolnovolakharz, Phenol-Cresolnovolakharz, usw.; Beispiele für Polyhydroxystyrolharze sind Poly-(p-vinylphenol) und bromiertes Poly-(p-vinylphenol), usw.;  
30 Acryl- oder Methacrylpolymeren sind z.B. ein Homopolymeres von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Copolymeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern und Copolymeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Styrol.



- 1 Das in einer wäßrigen, alkalischen Lösung lösliche Poly-  
mere sollte einen Film nach Entfernung des Lösungsmit-  
tels bilden und daher ein zahlendurchschnittliches Mole-  
kulargewicht von vorzugsweise mindestens 500 und bevor-  
5 zugter von 1000 oder mehr wegen der Wärmebeständigkeit  
der entstehenden, photoempfindlichen Masse aufweisen.

Dieses in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymere  
wird in einer alkalischen, wäßrigen Lösung durch photo-  
10 chemisches Härten, das gemäß einem an sich bekannten  
Verfahren unter Verwendung einer Quecksilberlampe oder  
einer ähnlichen Lichtquelle durchgeführt werden kann,  
insolubilisiert. Durch dieses Härten wird das in wäßri-  
ger, alkalischer Lösung lösliche Polymere darin unlöslich  
15 und somit damit entwickelbar.

Die Entwicklung erfolgt unter Verwendung beispielsweise  
einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid  
oder Tetramethylammoniumhydroxid in einer Konzentration  
20 von bis zu 5 Gew.%.  
Die Entwicklung erfolgt unter Verwendung beispielsweise

Die erfindungsgemäße, photoempfindliche Masse kann weiter-  
hin ein organisches Lösungsmittel enthalten. Die photo-  
empfindliche Masse kann auf die Oberfläche eines Sub-  
25 strats, welches beispielsweise aus Silicium, Aluminium  
oder einem ähnlichen Material hergestellt worden ist, in  
Form einer in einem organischen Lösungsmittel gelösten  
Lösung aufgetragen werden. Als organisches Lösungsmittel  
kann man Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methyl-  
30 isobutylketon, Cyclohexanon, etc.; Cellosolve, z.B. Me-  
thylcellosolve, Methylcellosolveacetat, Ethylcellosolve-  
acetat, etc.; sowie Ester, z.B. Ethylacetat, Butylacetat,  
Isoamylacetat, usw., verwenden. Diese Lösungsmittel kön-  
nen allein oder als Gemisch eingesetzt werden.

3415033

9

- 1 Ein geeignetes Mischverhältnis von (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon zu (b) dem in wäßriger, alkalischer Lösung löslichen Polymeren beträgt bevorzugt 5:100 bis 100:100 und mehr bevorzugt 10:100 bis 50:100 (ausgedrückt durch das Gewicht). Der Gehalt an organischem Lösungsmittel in der photoempfindlichen Masse beträgt bevorzugt 100 bis 2000 Gew.Teile/100 Gew.Teile der Komponenten (a) und (b).
- 10 Wenn eine photoempfindliche Masse, die eine bekannte, photoempfindliche Verbindung, z.B. 4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon oder 4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon, und das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymere enthält, in Lösung bei 20°C stengelassen wird, findet eine allmähliche Erhöhung in der Viskosität nach etwa 3 Monaten und eine Erhöhung von 10% oder mehr in der Viskosität nach 6 Monaten oder länger statt. Obgleich die genauen, erlaubten Werte für die Erhöhung der Viskosität nicht klar sind, gilt je geringer die Erhöhung in der Viskosität ist, umso besser ist es. Die
- 20 erfindungsgemäße, photoempfindliche Masse zeigt eine wesentlich kleinere Änderung in der Viskosität im Verlauf der Zeit, verglichen mit bekannten Massen, die die oben erwähnte, photoempfindliche Verbindung und ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres enthalten
- 25 halten

Die erfindungsgemäße, photoempfindliche Masse kann weiterhin eine oder mehrere bekannte Hilfskomponenten in Abhängigkeit von ihrem Anwendungszweck enthalten. Solche

30 zusätzlichen Hilfskomponenten sind beispielsweise ein thermischer Polymerisationsinhibitor für die Sicherstellung der Lagerungsstabilität, ein Inhibitor zur Verhinderung der Lichthofbildung, bedingt durch die Lichtreflexion von dem Substrat, ein Verbesserer für die Ad-

35



1 häsion, um die Adhäsion an das Substrat zu verbessern,  
etc.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. In den  
5 Beispielen sind alle Teile und Prozentgehalt, sofern  
nicht anders angegeben, durch das Gewicht ausgedrückt.

### B e i s p i e l 1

#### Synthese von 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon

10 In einen 500-ml-Kolben gibt man 15 g 2-Methoxyaceto-  
phenon (hergestellt von Aldrich Co.; 99%ige Reinheit),  
15 g p-Azidobenzaldehyd (hergestellt von Kanto Chemical  
Co., Ltd.), 50 g 10%ige wäßrige NaOH-Lösung und 50 g  
Methanol. Die Mischung wird 24 h unter Gelblicht bei  
15 25°C gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung werden die  
abgeschiedenen Kristalle filtriert, mit Wasser gewaschen,  
getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

Das verwendete 2-Methoxyacetophenon besitzt eine Reinheit  
20 von 99% und enthält praktische keine Isomeren, die sich  
in der Stellung des Methoxy-Substituenten unterscheiden.  
Es ist sicher, daß die Stellung des Methoxy-Substituen-  
ten in dem 2-Methoxyacetophenon während der Synthese in  
der wäßrigen, alkalischen Lösung sich nicht ändert.

25

Das so erhaltene 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon wird  
durch die folgenden Analysen identifiziert.

(A) Massenspektrometrie (200°C, 50 eV), m/e = 279.

30 In Fig. 1 ist ein Beispiel des Spektrums dargestellt.

(B) IR-Spektrometrie (KBr-Verfahren)

In Fig. 2 ist ein Beispiel des Spektrums dargestellt. Ei-  
ne starke Absorption, bedingt durch die Azidogruppe (-N<sub>3</sub>),  
35 wird bei 2100 cm<sup>-1</sup> festgestellt.


3415033

11

1 (C) NMR-Spektrometrie ( $^1\text{H}$ -NMR)

Fig. 3 zeigt ein Beispiel des Spektrums. Zusätzlich sind die Spektren der 3-Methoxy- und 4-Methoxy-Isomeren in Fig. 4 bzw. 5 dargestellt.

5

Aus Fig. 3 werden  $-\text{OCH}_3$  und  identifiziert, d.h.

die Anwesenheit der 2-Methoxygruppe wird durch Vergleich der Fig. 3 mit den Fig. 4 und 5, die Vergleichsbeispiele zeigen, sichergestellt. Das Spektrum zwischen 6,6 ppm und 8,1 ppm unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Stellung des Methoxy-Substituenten.

(D) Kristallfarbe: gelb

15 (E) Maximale Absorption in dem UV-Spektrum: 330 nm (in Ethanol)

(F) Schmelzpunkt:  $90^\circ\text{C}$ .

Die Löslichkeit bei  $15^\circ\text{C}$  des in Beispiel 1 synthetisierten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons wird derjenigen der Isomeren verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Photoempfindliche Verbindung	Löslichkeit bei $15^\circ\text{C}$ in		
	CH	ECA	IA
25 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon	3	2,8	2,8
4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon	1	1	1
30 4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon	0,5	0,04	0,3

CH = Cyclohexanon

ECA = Ethylcellosolve-acetat

IA = Isoamylacetat

190484

12

- 1 Die in Tabelle 1 dargestellten Löslichkeiten sind relative Werte, wenn die Löslichkeit von 4-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon als 1 definiert wird.

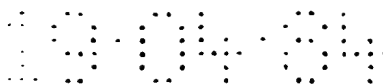
5 Beispiel 2

- Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 1 Teil 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, synthetisiert in Beispiel 1, und 5 Teilen Poly-(p-vinylphenol) (hergestellt von Maruzen Oil Co., Ltd.) in 25 Teilen Cyclohexanon hergestellt. Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min auf einer Aluminiumplatte durch Spinnen aufgetragen und unter Bildung eines photoempfindlichen Überzugs mit einer Dicke von etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  getrocknet.
- 15 Das so beschichtete Substrat wird 10 sec Licht mit einer Intensität von  $10\text{ mW/cm}^2$  (bestimmt auf einem Strahl mit einer Wellenlänge von 365 nm) unter Verwendung einer 250 W Quecksilberlampe unterworfen. Der belichtete Überzug wird in eine 1%ige wäßrige Tetramethylammonium-
- 20 hydroxid-Lösung 5 min bei  $20^\circ\text{C}$  eingetaucht, aber der Überzug löst sich nicht. Falls er dem Licht nicht ausgesetzt ist, löst sich der gleiche photoempfindliche Überzug innerhalb 1 bis 2 sec in der oben erwähnten Entwicklungslösung. Somit konnte bewiesen werden, daß die er-
- 25 haltene Masse als photoempfindliche Masse gut geeignet ist.

Beispiel 3

- Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 30 1 Teil des in Beispiel 1 hergestellten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons und 4 Teilen eines Cresolnovolakharzes (PSF-2807, Handelsbezeichnung; hergestellt von Gun-ei Kagaku K.K.) in 25 Teilen Ethylcellosolveacetat hergestellt. Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min durch
- 35 Spinnen auf ein Silikonplättchen aufgetragen und unter

3415033



13

- 1 Bildung eines  $1\mu\text{m}$  dicken, photoempfindlichen Überzugs getrocknet.

Der photoempfindliche Überzug wird 3 sec mit Licht durch  
5 eine Chrommaske unter Verwendung der gleichen Quecksilberlampe, wie sie in Beispiel 2 verwendet wurde, belichtet. Der Überzug wird dann mit einer 2%igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung zur Auflösung und Entfernung der nichtbelichteten Teile des Überzugs be-  
10 handelt, und man erhält so ein Muster aus parallelen Linien mit jeweils einer Breite von  $2\mu\text{m}$  und einem Abstand von  $2\mu\text{m}$ .

#### Beispiel 4

- 15 Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 1 Teil des in Beispiel 1 synthetisierten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons und 4 Teilen eines 3:7 (molares Verhältnis) Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Copolymeren in 40 Teilen Methylcellosolveacetat hergestellt.

20 Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min durch Spinnbeschichten auf ein Silikonplättchen aufgetragen und unter Bildung eines  $1,5\mu\text{m}$  dicken, photoempfindlichen Überzugs getrocknet.

- 25 Der photoempfindliche Überzug wird 5 sec Licht durch eine Chrommaske unter Verwendung der in Beispiel 2 eingesetzten Quecksilberlampe belichtet. Der Überzug wird dann mit einer 2%igen wäßrigen Tetramethylammonium-  
30 hydroxid-Lösung zur Auflösung und Entfernung nichtbelichteter Teile des Überzugs behandelt. Man erhält so ein Muster aus parallelen Linien mit jeweils einer Breite von  $1,5\mu\text{m}$  und einem Abstand von  $1,5\mu\text{m}$ .

1 Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich werden die Viskositätsänderungen im Verlauf der Zeit für die photoempfindliche Masse von Beispiel 2 und für jene bestimmt, die hergestellt werden, indem man das Verfahren von Beispiel 2 wiederholt, jedoch jeweils zwei Isomere, die sich in der Methoxy-Stellung unterscheiden, anstelle des 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10 Tabelle 2

Photoempfindliche Verbindung	Viskositätsänderung nach einmonatiger Lagerung bei 40°C (%)
4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon	5
15 4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon	15
4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon	10

Bedingungen für die Messung der Viskositätsänderung:  
 Jede Probe wird 1 Monat bei 40°C in einem Behälter gelagert, der aus einem Material besteht, welches Strahlen mit einer Wellenlänge von 500nm oder weniger schneiden kann. Die gefundene Viskositätsänderung wurde mit der einer Probe verglichen, die 1 Monat bei 20°C in dem gleichen Behälter, wie oben, gelagert wurde.

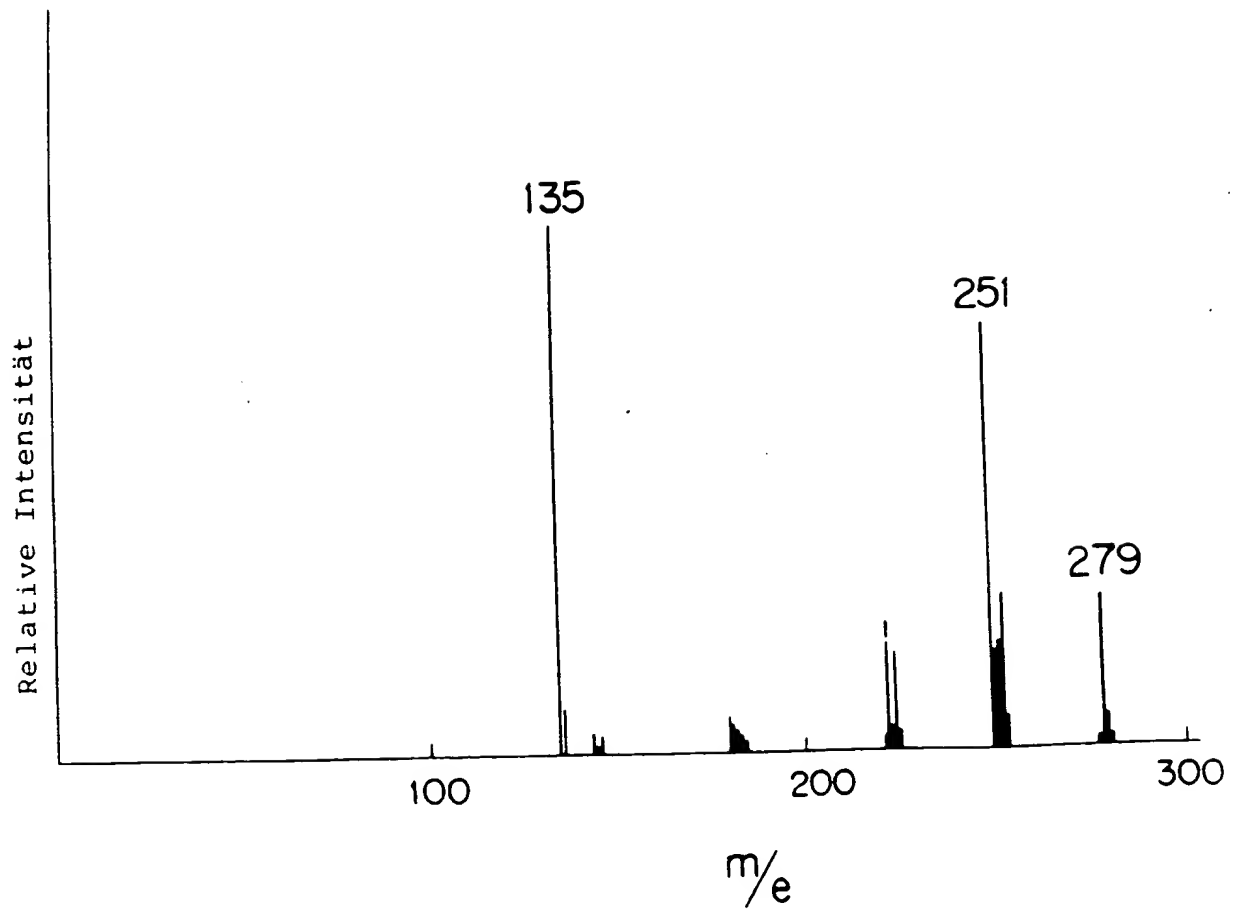
25 Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß das erfindungsgemäße 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon in organischen Lösungsmitteln löslicher ist als bekannte Azidverbindungen des Negativ-Typs und eine photoempfindliche Masse ergibt, die die halbe oder weniger Viskositätsänderung im Verlauf der Zeit aufweist als die aus den bekannten Azidverbindungen hergestellten, photoempfindlichen Massen.

10.000

Nummer: 34 15 033  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 117/00  
Anmeldetag: 19. April 1984  
Offenlegungstag: 11. Oktober 1984

19

FIG. 1

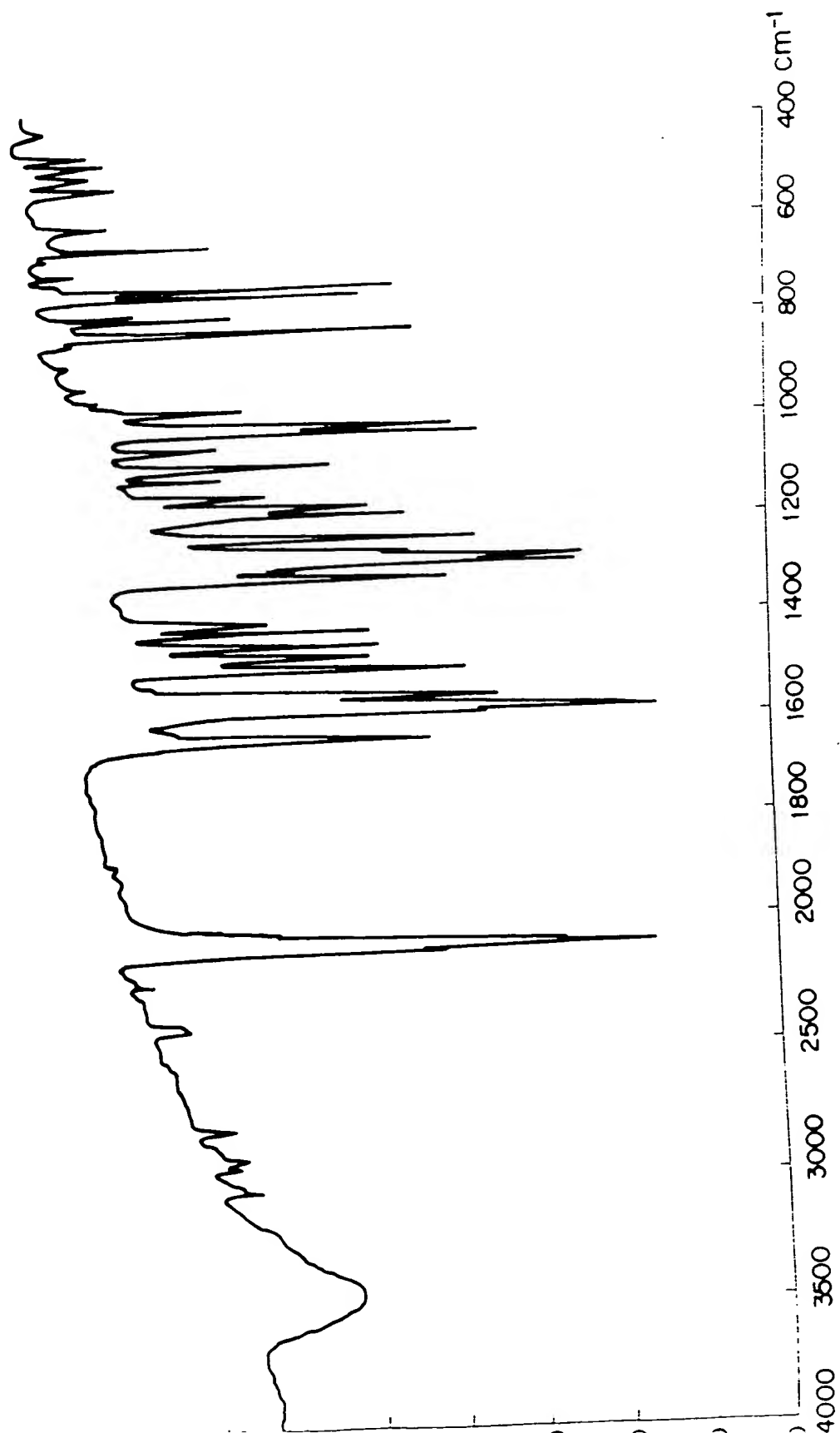




3415033

.15.

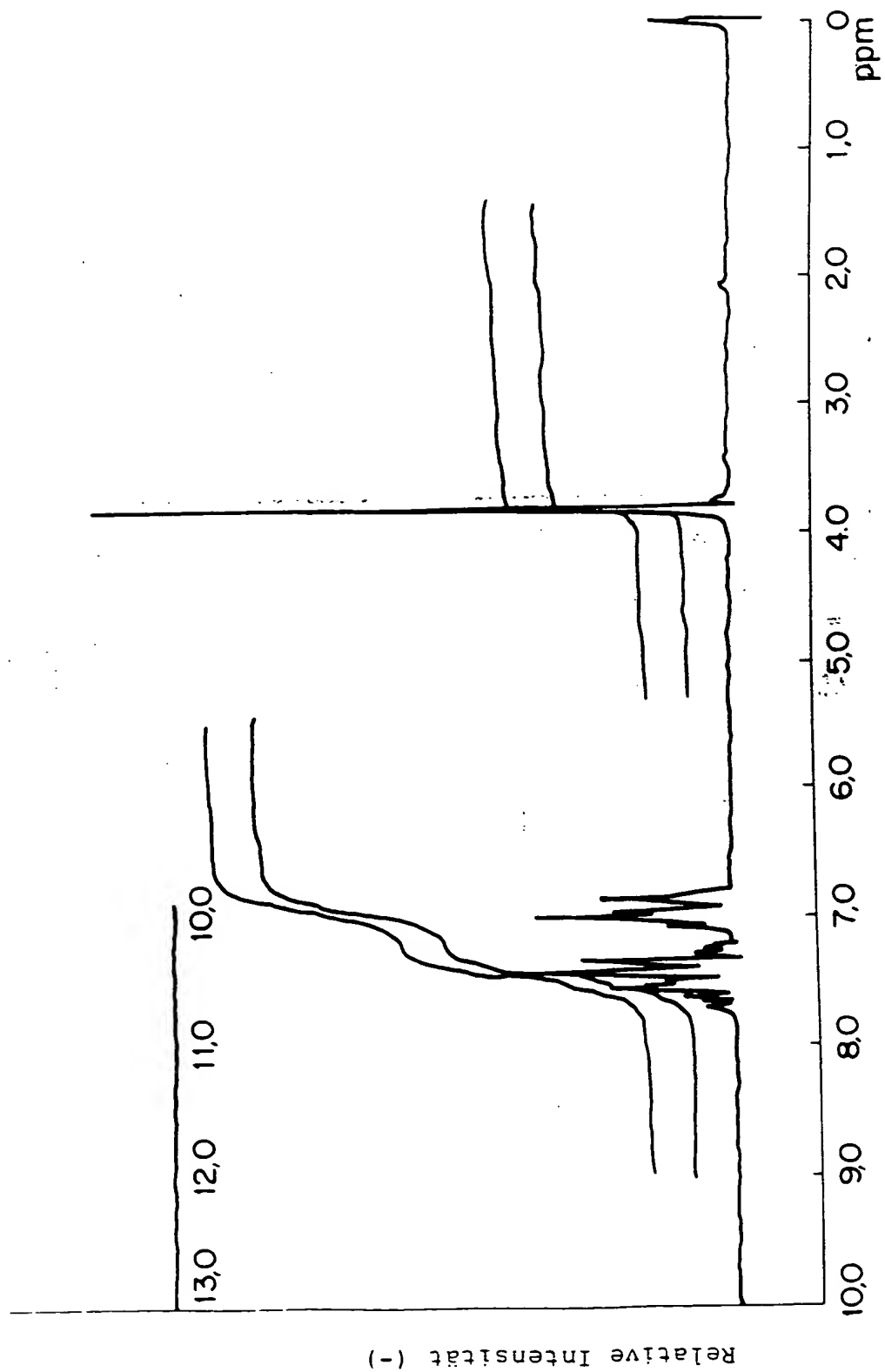
FIG. 2



3415033

16.

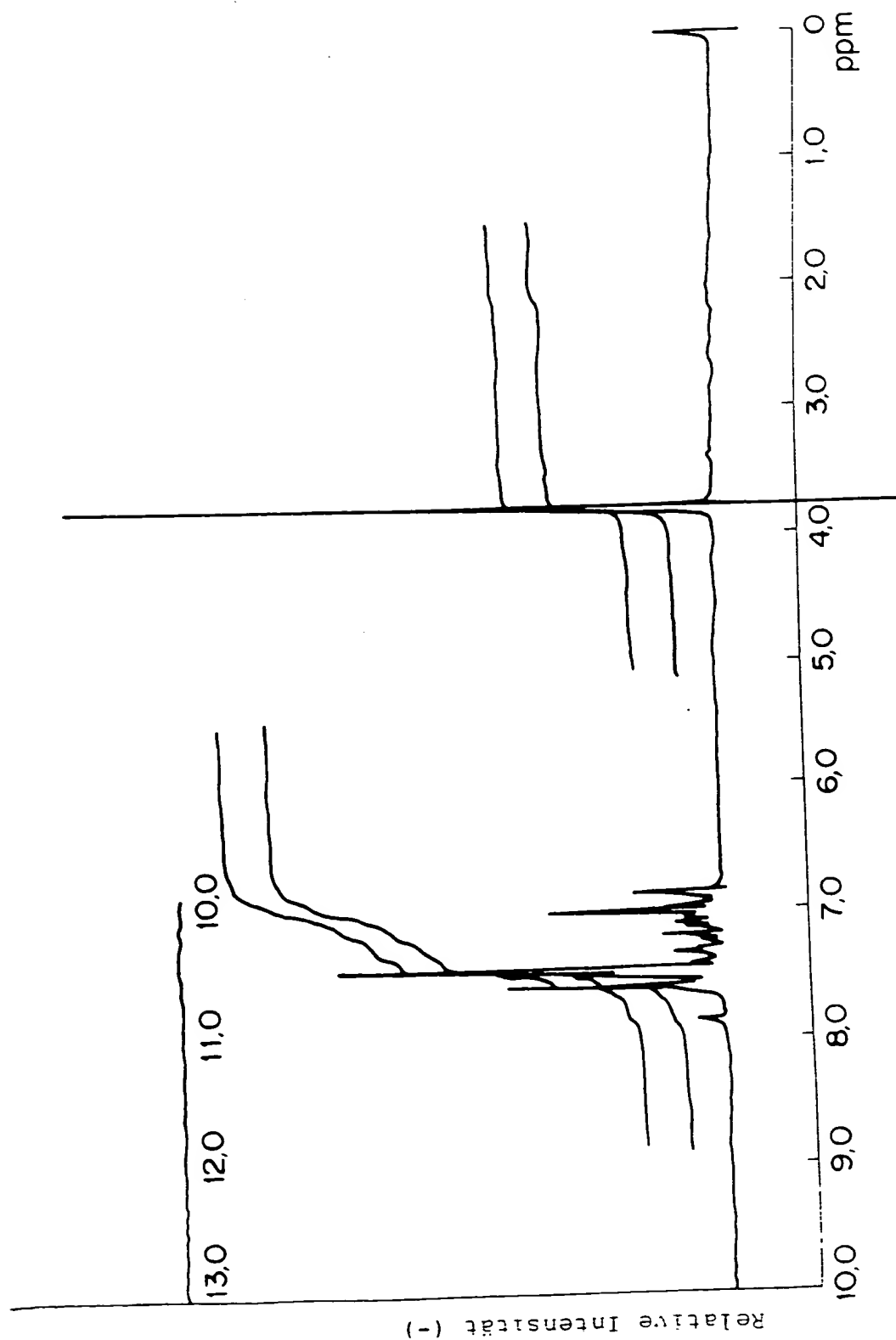
FIG. 3



3415033

17

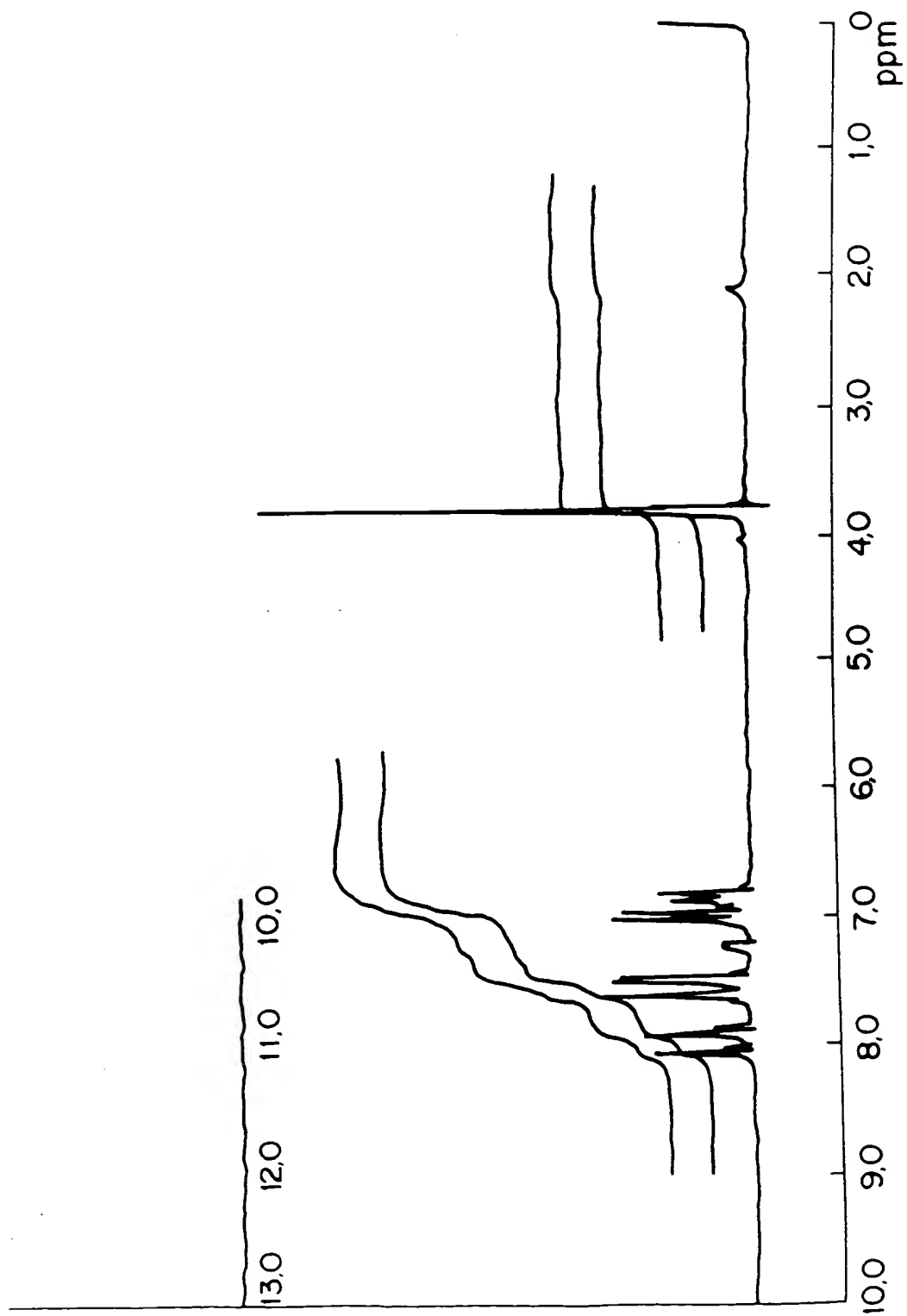
FIG. 4



3415033

- 18.

FIG. 5



522-34

20 1981

4410

T 3415033

OCT 1984

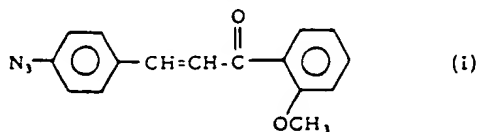
84-257886/42 A60E14 G06 VC4 (A89) HITA 21.04.83  
 HITACHI LTD (HIT6) \*DE 3415-033-A  
 21.04.83-JP-070726 (11.10.84) C03c-01/70 C03f-L /26 C07c-117  
 C08f-02/48 C08f-116/36 C08f-126/02

New 4'-azido-benzal-2-methoxyacetophenone - used for photocure of polymer in photographic, printing or electronics industry

C84-109012 Full Patentees: Hitachi Chemical Co.Ltd.;  
 Hitachi Ltd.

**CLAIMED AS NEW**

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenone of formula (I)

**USE/ADVANTAGE**

(I) is used as photosensitive compsns. useful in the photographic, printing and electronics industries, causing photocure of polymers soluble in aq. alkaline solns. It is much more soluble than the corresp. 4-methoxy cpd.

A(8-C9, 8-D3, 12-E7, 12-L2B, 12-W7C) E(10-A6; G(5-A, 5-D5, 6-D6, 6-F3D1N(1-A1))

155

**PRODUCTION**

(i) is prepd. by reacting p-azidobenzaldehyde (II) with 2-methoxyacetophenone (III), using an alkaline catalyst (e.g. NaOH or KOH).

The reaction can be carried out in a solvent (water or alcohols, e.g. MeOH and EtOH) in which the alkaline cpd. is soluble and the reaction temp. pref. is in the 0-40°C range.

**PREFERRED COMPOSITION**

The photosensitive compsn. contains (i) and a polymer, which is soluble in aq. alkaline soln. but becomes insol. as a result of photocure with (i).

The polymer contains OH and/or COOH gps. and has an Mn of 500 or more.

Suitable polymers include novolak and polyhydroxystyrene resins and (meth)acrylic (co)polymers. (i) is used in an amt. of 5-100 wt.% w.r.t. the polymer.

The compsn. may also contain an organic solvent.

**EXAMPLE**

A mixt. of 15g. (III) (99% pure), 15g. (II), 50g. 10% aq. NaOH soln. and 50g. MeOH was stirred for 24 h under

DE3415033-A

© 1984 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

yellow light at 25°C. The crystals formed were filtered, washed with water, dried and recrystallised from EtOH. The (I) obtd. was 99% pure and practically free from isomers with the methoxy substit. in other positions.

(I) was obtd. in the form of yellow crystals with a max. absorption in the UV spectrum at 330 nm (in EtOH) and m.pt. of 90°C.

The relative solubility at 15°C of (A) (I), (B) the 4-methoxy or (C) the 3-methoxy isomer in cyclohexanone was (A) 3, (B) 1, (C) 0.5; in 'Ethylcellosolve acetate' (RTM) (A) 2.8, (B) 1, (C) 0.54; and in isoamyl acetate (A) 2.8, (B) 1, (C) 0.3. (20pp016WADwgNo0/0).

DE3415033-A

© 1984 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

*Unauthorised copying of this abstract not permitted.*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**